

⑤

Int. Cl. 2:

C 25 D 3-48

⑯ BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 23 55 581 A1

⑪

# Offenlegungsschrift

23 55 581<sup>≡</sup> US 3929595

⑫

Aktenzeichen:

P 23 55 581.9

⑬

Anmeldetag:

7. 11. 73

⑭

Offenlegungstag:

28. 5. 75

⑳

Unionspriorität:

③② ③③ ③①

⑤④

Bezeichnung:

Galvanisches Glanzgoldbad mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit

⑦①

Anmelder:

Deutsche Gold- und Silber-Scheideanstalt vormals Roessler,  
6000 Frankfurt

⑦②

Erfinder:

Biberbach, Peter, 6454 Grossauheim; Dietschmann, Werner,  
6451 Neuberg; Lübke, Hans-Joachim, Dipl.-Phys. Dr., 6454 Grossauheim

DT 23 55 581 A1

# Galvanisches Glanzgoldbad mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit

Die Erfindung betrifft ein galvanisches Goldbad zur Abscheidung dicker, glänzender Goldüberzüge mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit, das chemische Verbindungen aus Sulfonsäuren oder sulfonsauren Salzen mit heterozyklischen, stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen enthält.

Es ist bekannt, glänzende Goldüberzüge aus schwachsauren galvanischen Bädern abzuscheiden (DBP 1111 897 und DBP 12 13 697). Glanz, Härte und Abriebfestigkeit dieser Überzüge werden durch die Mitabscheidung von mindestens 0,2 % eines unedlen Metalles, wie beispielsweise Nickel oder Kobalt, erreicht, indem man den Bädern grössere Mengen der genannten Metalle zusetzt. Der Zusatz an Unedelmetallen beträgt normalerweise mehr als 1 g/l, obwohl auch Bäder bekannt sind, die Unedelmetallgehalte bis herab zu 100 mg/l enthalten. Diese Bäder ergeben aber keine befriedigenden Überzüge mehr, besonders wenn der Unedelmetallgehalt im Bad unterhalb 100 mg/l liegt.

Diese bekannten Bäder haben den Nachteil, dass die erreichbaren Stromdichten und Abscheidungsgeschwindigkeiten relativ gering sind. So betragen die Abscheidegeschwindigkeiten beispielsweise 0,5  $\mu\text{m}$  pro Minute und die Stromdichten 0,5 - 1,5 A/dm<sup>2</sup>.

Ein weiterer Nachteil besteht darin, dass in solchen Bädern organische Polymerverbindungen mitabgeschieden werden (Plating 1969, 1151; Plating 1973, 468 und 918), die aus den im Bad enthaltenen Cyaniden unter der katalytischen Einwirkung der zugesetzten Unedelmetalle, wie beispielsweise Nickel oder Kobalt, entstehen. Diese Mitabscheidung organischer Polymerverbindungen nimmt mit steigender Unedelmetallkonzentration im Bad zu und beeinträchtigt sehr stark das Lötverhalten der abgeschiedenen Goldschichten (NASA TM X-2290, 1971).

Es ist weiterhin bekannt, durch Zusatz starker Komplexbildner, wie beispielsweise Äthylendiamintetraessigsäure, die Unedelmetalle zu

binden und dadurch den Polymer-Einbau zu mindern (Werkstoffe und Korrosion 23 (1972) 643). Aus abwassertechnischen Gründen ist der Einsatz solcher Komplexbildner aber begrenzt.

Es war daher Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein galvanisches Glanzgoldbad zu finden, das praktisch ohne Unedelmetallzusätze und ohne Verwendung von zusätzlichen starken Komplexbildnern bei der Abscheidung dicke, glänzende Goldschichten liefert, die eine gute Lötbarkeit besitzen.

Diese Aufgabe wurde erfindungsgemäss dadurch gelöst, dass man an sich bekannten galvanischen Goldbädern chemische Verbindungen aus Sulfonsäuren oder sulfonsauren Salzen mit heterozyklischen, stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen zusetzt.

Besonders bewährt hat sich hierbei der Zusatz von Pyridinsulfonsäure und/oder deren Salze und/oder deren einfache Derivate, wie beispielsweise Picolinsulfonsäuren.

Überraschenderweise wird durch diesen Zusatz von Verbindungen aus Sulfonsäuren und stickstoffhaltigen Heterozyklen auch die Abscheidungsgeschwindigkeit der Goldschichten erheblich gesteigert, da die Bäder mit hoher Stromausbeute bei hoher Stromdichte betrieben werden können.

Ausser Pyridinsulfonsäure können auch andere chemische Verbindungen aus Sulfonsäure und stickstoffhaltigen Heterozyklen eingesetzt werden, wie beispielsweise Chinolinsulfonsäure, doch hat sich die Pyridinsulfonsäure am besten bewährt.

Vorzugsweise wird die Pyridinsulfonsäure bzw. deren Salze und/oder Derivate in schwach sauren Goldbädern eingesetzt. Solche erfindungsgemässen Goldbäder besitzen beispielsweise folgende Zusammensetzung:

- 3 -

- 2 - 15 g/l Gold als Alkaligoldcyanid;
- 30 - 200 g/l einer schwachen organischen Säure, vorzugsweise Zitronensäure oder Weinsäure;  
Alkali- oder Ammoniumhydroxid zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 3,5 und 5,0;
- 1 - 20 g/l Pyridinsulfonsäure, vorzugsweise 1 - 10 g/l.

Die Pufferwirkung der zugesetzten schwachen organischen Säuren kann auch durch Zusatz oder alleinige Verwendung von zur Pufferung im genannten pH-Bereich verwendbaren anderen Substanzen, wie z.B. Phosphate oder Borate, erzielt werden.

Der Glanzbereich dieser erfindungsgemässen Glanzgoldbäder in bezug auf die Arbeitsparameter, wie Konzentration, Temperatur, pH-Wert oder Stromdichte, kann durch geringe Zugaben von Unedelmetallen, wie Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Kadmium, Kupfer, Zink, Zinn, Indium und/oder Antimon in einer Menge von 3 bis 100 mg/l, vorzugsweise 10 bis 50 mg/l, beträchtlich erweitert werden.

Obwohl eine Mitabscheidung der Fremdmetalle in nur sehr geringem Masse erfolgt, besitzen die aus diesen Bädern abgeschiedenen Überzüge hervorragende Eigenschaften in bezug auf Härte, Abriebbeständigkeit und Porenarmut.

Die in den erfindungsgemässen Bädern benutzten Fremdmetallmengen liegen erheblich unter den Mengen, die in den bekannten Bädern zur Glanzerzeugung benötigt werden.

Bewährt hat sich vor allem der Zusatz von Kobalt in Mengen von 10 bis 30 mg/l und von Eisen in Mengen von 10 bis 50 mg/l. Der Zusatz von Eisen hat den weiteren Vorteil, dass man beim Be-

- 4 -

treiben eines solchen erfindungsgemässen Bades als Anodenmaterial Edelstahl verwenden kann und dadurch auf eine Ergänzung des Eisengehaltes im Bad verzichtet werden kann.

Die erfindungsgemässen Glanzgoldbäder, insbesondere wenn sie noch geringe Mengen an Unedelmetallen enthalten, zeigen gegenüber den bekannten Bädern eine ganze Reihe von Vorteilen:

Man erzielt einen hervorragenden Glanz der abgeschiedenen Goldschichten in einem grossen Arbeitsbereich der Bäder.

Durch eine hohe Stromdichte bis zu  $5 \text{ A/dm}^2$  bekommt man eine Abscheidungs geschwindigkeit der Goldschichten von  $1 \text{ }\mu\text{m}$  in 0,75 bis 1,5 Minuten, je nach Stromdichte und Badbewegung. Die Bäder besitzen eine ausgezeichnete Streufähigkeit.

Durch einen wesentlich geringeren Zusatz an Unedelmetallen - im Vergleich zu den bekannten Bädern - erreicht man eine höhere Stromausbeute und eine damit nochmals erhöhte Abscheidegeschwindigkeit der Goldschichten, ohne daß nennenswerte Unedelmetallmengen oder organische Polymerverbindungen mit abgeschieden werden.

Folgende Beispiele sollen die Arbeitsweise und Vorteile der erfindungsgemässen Bäder näher erläutern:

Beispiel 1:

## Badzusammensetzung

10 g/l Au als Kaliumgoldcyanid  
60 g/l Zitronensäure  
80 g/l  $\text{KH}_2\text{PO}_4$   
4 g/l Pyridinsulfonsäure

Kaliumhydroxid bis zur pH-Einstellung auf 4,5

Bei einer Stromdichte von  $2 \text{ A/dm}^2$ , Badtemperatur  $45^\circ\text{C}$ , Bad- und Warenbewegung (4 cm/sek) wurden ausgezeichnet glänzende Überzüge von mehr als 10  $\mu\text{m}$  Dicke mit 60 % Stromausbeute erhalten.

Die Abscheidung von 1  $\mu\text{m}$  erfolgt in 1,25 Minuten. Das Bad liefert auch bei einem pH 4,0 und einer Stromdichte von  $4 \text{ A/dm}^2$  glänzende Überzüge, die trotz der hohen Stromdichte sehr porenarm sind.

Die aus diesem Badtyp abgeschiedenen Überzüge sind fremdmetallfrei und weisen eine Vickershärte von ca.  $150 \text{ kp/mm}^2$  auf.

Beispiel 2:

## Badzusammensetzung:

8 g/l Au als Kaliumgoldcyanid  
60 g/l Zitronensäure  
5 g/l Pyridinsulfonsäure

Kaliumhydroxid zur pH-Einstellung auf pH 4,0

15 mg/l Eisen als Zitrat

Arbeitstemperatur  $45^\circ\text{C}$ , Warenbewegung 4 cm/sek

Stromdichte  $2 \text{ A/dm}^2$

Es wurden ausgezeichnet glänzende Überzüge mit einem Eisengehalt von 0,2 Gew.% erhalten. In 10 Minuten wurden 7  $\mu\text{m}$  Au abgeschieden.

Bei gleicher Badzusammensetzung, jedoch ohne Pyridinsulfonsäure, wären die Überzüge mattbraun und sudig. Fast glänzende, aber noch

einen Schleier aufweisende Überzüge wurden erst bei einem Mindestgehalt von 100 mg/l Eisen erzeugt. Die Überzüge enthielten dann 0,75 % Eisen und waren entsprechend spröde.

### Beispiel 3:

Badzusammensetzung wie bei Beispiel 2, jedoch mit 15 mg/l Kobalt als Zitrat und ohne Eisen.

Bei 3 A/dm<sup>2</sup> und sonst gleichen Bedingungen wurden hochglänzende Überzüge mit nur 0,08 Gew.% Co erhalten. Das Bad liefert glänzende Überzüge auch bei einem Kobalt-Gehalt von 9 mg/l.

Ein Vergleichsversuch ohne Pyridinsulfonsäure ergab nur südlige braune Überzüge. Eine Verbesserung war auch nicht durch Variation von Stromdichte, pH-Wert und Temperatur zu erzielen, was den entscheidenden Einfluss der Pyridinsulfonsäure in den erfindungsgemässen Bädern beweist.

### Beispiel 4:

Badzusammensetzung:

11 g/l Au als Kaliumgoldcyanid

60 g/l Zitronensäure

5 g/l Pyridinsulfonsäure

Kaliumhydroxid zur pH-Einstellung auf pH 4,2

50 mg Eisen als Zitrat

Arbeitstemperatur 45°C, Warenbewegung 4 cm/sek

Stromdichte 3 A/dm<sup>2</sup>

Es wurden hochglänzende Überzüge mit 0,4 Gew.% Eisen bei einer Abscheidegeschwindigkeit von 8 µm in 10 Min. erhalten.

Eine vorteilhafte Anwendung des Bades besteht in der Verwendung von Edelmetallanoden. Wegen der stetig erfolgenden geringen Auslösung von Eisen aus den Anoden konnte das Bad in einem Dauerverbrauch mit 10maligem Golddurchsatz ohne Ergänzung von Eisen betrieben werden.

2355581

Beispiel 5:

Badzusammensetzung und Temperatur wie in Beispiel 4, jedoch bei einer Warenbewegung von 25 cm/sek

Bei 4 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte wurde 1 µm hochglänzendes Gold in 48 Sekunden abgeschieden (Stromausbeute 55 %)

Beispiel 6:

Badzusammensetzung und Temperatur wie in Beispiel 4, jedoch bei einer Warenbewegung von 25 cm/sek und gleichzeitiger Vibrations-Badbewegung.

Bei 5 A/dm<sup>2</sup> Stromdichte wurde 1 µm hochglänzendes Gold in 36 Sekunden abgeschieden (Stromausbeute 52 %).

Die Überzüge von Beispiel 5 und 6 waren porenfrei. Diese beiden Beispiele zeigen, dass durch Erhöhung der Badbewegung die Abscheidengeschwindigkeit der Goldschichten noch erheblich gesteigert werden kann.



Patentansprüche

8.

1. Galvanisches Goldbad zur Abscheidung dicker, glänzender Goldüberzüge mit hoher Abscheidungsgeschwindigkeit, dadurch gekennzeichnet, dass das Bad chemische Verbindungen aus Sulfonsäuren oder sulfonsauren Salzen mit heterozyklischen, stickstoffhaltigen Kohlenwasserstoffen enthält.
2. Galvanisches Goldbad nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass es Pyridinsulfonsäure und/oder ihre Salze und/oder ihre Derivate enthält.
3. Galvanisches Goldbad nach Anspruch 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, dass es 2 - 15 g/l Gold als Alkaligoldzyanid;  
30 - 200 g/l einer schwachen organischen Säure;  
Alkali- oder Ammoniumhydroxid zur Einstellung eines pH-Wertes zwischen 3,5 und 5,5;  
gegebenenfalls weitere Puffersubstanzen  
und  
1 - 20 g/l Pyridinsulfonsäure  
enthält.
4. Galvanisches Goldbad nach Anspruch 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, dass es zusätzlich 5 - 100 mg/l Eisen, Kobalt, Nickel, Chrom, Kadmium, Kupfer, Zink, Zinn, Indium und/oder Antimon in Form eines wasserlöslichen Salzes enthält.
5. Galvanisches Goldbad nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 - 30 mg/l Kobalt enthält.
6. Galvanisches Goldbad nach Anspruch 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, dass es 10 - 50 mg/l Eisen enthält, und als Anodenmaterial Edelstahl verwendet wird.

25.10.1973

PL/Dr.Bre-P

509822/0770